

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 1 6 3 2 3 4

(43) 公開日 平成 6 年 ( 1 9 9 4 ) 6 月 1 0 日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01F 1/11	N			
	M			
B22F 1/02	C			
G11B 5/712		7215-5D		
H01F 1/06				

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 1 0 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平 4 - 3 4 1 5 0 1	(71) 出願人	0 0 0 0 0 9 1 8 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1 0 号
(22) 出願日	平成 4 年 ( 1 9 9 2 ) 1 1 月 2 6 日	(72) 発明者	有北 周平 和歌山県有田郡湯浅町山田 1 0 - 1 0
		(72) 発明者	有田 俊治 和歌山県和歌山市西浜 1 1 3 0
		(72) 発明者	合田 尚 和歌山県和歌山市西浜 1 1 3 0
		(72) 発明者	宇田 俊夫 和歌山県和歌山市梅原 2 5 0 - 2 2
		(74) 代理人	弁理士 細田 芳徳

(54) 【発明の名称】 表面処理磁性粉の製造方法及び磁気記録媒体用塗膜

(57) 【要約】

【構成】 磁性粉との反応性をもつ官能基を有する有機化合物を用いて磁性粉の表面処理を行うに際し、篩下 9 0 % 粒子径が 1 . 5  $\mu$  m 以下になるように、該磁性粉を分散媒中で機械的に高分散させる工程を有することを特徴とする表面処理磁性粉の製造方法、並びに該製造方法により得られた表面処理磁性粉を含有してなることを特徴とする磁気記録媒体用塗膜。

【効果】 本発明によると、機械的分散力により磁性粉の凝集状態を破壊し、表面処理剤で磁性粉表面を均一に被覆することができ、表面処理磁性粉の磁性塗料中での分散性を高めることができる。また本発明の磁気記録媒体用塗膜は、磁性粉個々の独立性が増し、保磁力分布が良くなっている。同時に磁性粉の充填性が高まることにより残留磁束密度が大きく、角形比も高くなっている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 磁性粉との反応性をもつ官能基を有する有機化合物を用いて磁性粉の表面処理を行うに際し、篩下 90 % 粒子径が 1.5  $\mu\text{m}$  以下になるように、該磁性粉を分散媒中で機械的に高分散させる工程を有することを特徴とする表面処理磁性粉の製造方法。

【請求項 2】 高分散が媒体攪拌型ミル、高圧ホモジナイザー及び混練機よりなる群から選ばれる一種以上を用いて行われることを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 磁性粉が鉄メタル粉である請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 ~ 3 いずれか記載の製造方法により得られた表面処理磁性粉を含有してなることを特徴とする磁気記録媒体用塗膜。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は磁気記録に用いられる表面処理磁性粉の製造方法に関するものであり、また該表面処理磁性粉を用いた磁気記録媒体用塗膜に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】 一般に磁気記録媒体はその表面が平滑であるほどノイズが少なくなり高い S/N 比が得られるので、塗料化時に磁性粉を高分散することが塗膜表面の平滑性を高めるためには重要である。また、塗料化時に磁性粉を高分散すれば、磁性粉個々の独立性が増すために、塗膜内での磁性粉の充填性が良くなるとともに、磁場により磁性粉の方向が容易に揃う様になり配向性が改善でき、静磁気特性が向上することが一般に知られている。ところが、磁性粉は、微小な粒子が凝集した状態になっており、一般に良く知られた分散機による塗料化時の公知の分散方法では、十分な分散状態が得られるとは言いがたい。

【0003】 そこで、従来、塗料化時に磁性粉を高分散する方法として、あらかじめ塗料化前に、①磁性粉表面を各種表面処理剤で改質する方法（特開昭 54-94308 号公報、同 56-49769 号公報、同 60-229306 号公報等）②磁性粉を不活性分散媒中で高分散処理する方法（特開昭 60-92408 号公報）③磁性粉をバインダーと共に混練する方法（粉体工学会誌 Vol. 29 P676~681 (1992)）等が提案されている。しかし、①の方法では、磁性粉の分散が不十分なままで表面処理されるので、塗料化時の分散において表面処理が不十分な表面が現れ、表面処理の効果が低下することがある。また、②の方法では、磁性粉の強度の凝集はなくなるが、表面処理がなされていない為に、バインダー溶液との濡れ性が悪く磁性塗料中で再分散させにくいという欠点がある。

【0004】 これら①、②の方法における欠点を補う為

に、塗料化時にバインダーと共に分散剤を使用する方法も考えられるが、これによるとバインダー中に低分子量成分が増えるために塗膜強度の低下や塗膜表面と磁気ヘッドとの摩擦係数の増大の原因となり、磁気ヘッドの汚れや塗膜の耐久性の低下を招く恐れがある。また、③の方法は、塗料化時の磁性粉の分散性を高める方法として、最も一般的になりつつある方法であるが、バインダーと磁性粉が直接接触するために、バインダーと磁性粉表面との間で架橋構造が発生し、磁性塗料の粘弾性が増し磁場による配向が難しくなるので、強力な磁場配向器が必要となる。

【0005】 本発明の目的は、以上の様な従来の問題点を解決すべく、凝集の少ない分散性に優れた表面処理磁性粉の製造方法を提供するとともに、これを用いた磁気特性に優れた磁気記録媒体用塗膜を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、以上の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち本発明の要旨は、（1）磁性粉との反応性をもつ官能基を有する有機化合物を用いて磁性粉の表面処理を行うに際し、篩下 90 % 粒子径が 1.5  $\mu\text{m}$  以下になるように、該磁性粉を分散媒中で機械的に高分散させる工程を有することを特徴とする表面処理磁性粉の製造方法、（2）高分散が媒体攪拌型ミル、高圧ホモジナイザー及び混練機よりなる群から選ばれる一種以上を用いて行われることを特徴とする前記

（1）記載の製造方法、（3）磁性粉が鉄メタル粉である前記（1）又は（2）記載の製造方法、並びに（4）前記（1）～（3）いずれか記載の製造方法により得られた表面処理磁性粉を含有してなることを特徴とする磁気記録媒体用塗膜に関する。

【0007】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いられる磁性粉との反応性をもつ官能基を有する有機化合物（以下、「表面処理剤」という）としては、磁性粉表面の鉄原子と直接反応して鉄化合物を形成するか、あるいは磁性粉表面の吸着水と反応して加水分解することにより磁性粉との結合子を形成する機能等、何らかの結合子を磁性粉表面との間で形成できる機能を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えばリン酸エステル、有機ケイ素化合物、有機チタン化合物、有機アルミニウム化合物等が挙げられる。リン酸エステル類としては、例えばリン酸と炭素数 2 ~ 28 の炭化水素基を有するヒドロキシ化合物またはそのエチレンオキシサイド付加物あるいはプロピレンオキシサイド付加物とから誘導される化合物、有機ケイ素化合物としては、例えば分子中に加水分解性アルコキシシラン基を有する化合物、有機チタン化合物としては、例えば加水分解性アルコキシチタン基を有する化合物、有機アルミニウム化合物としては、例えば加水分解性アルコキシアルミニウ

10

20

30

40

50

ーム基を有する化合物等が挙げられ、これらは単独または組み合わせて使用できる。

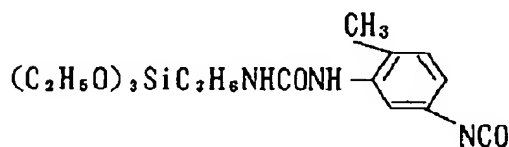
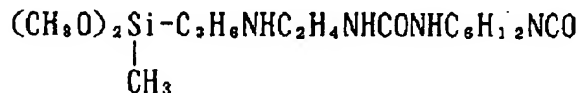
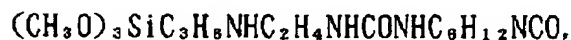
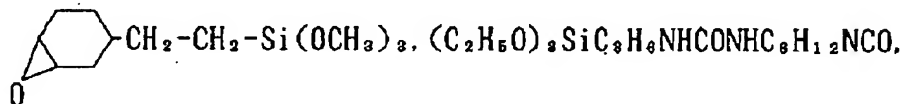
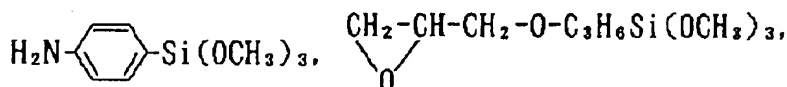
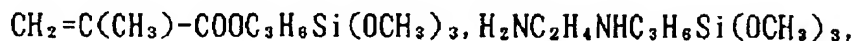
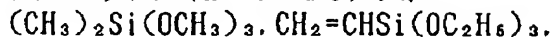
【 0 0 0 8 】 リン酸エステル具体例としてはモノ、  
（ジ、セスキ）ドデシルフォスフェート、モノ、（ジ、  
セスキ）オクチルフォスフェート、モノ、（ジ、セスキ）  
プロピルフォスフェート、モノ、（ジ、セスキ）ド  
デシルポリオキシエチレン（酸化エチレン付加モル数  $n$   
 $= 3 \sim 15$ ）フォスフェート、モノ、（ジ、セスキ）ノ  
ニルフェニルポリオキシエチレン（ $n = 3 \sim 15$ ）フォ

スフェート、モノ、（ジ、セスキ）ドデシルポリオキシ  
プロピレン（酸化プロピレン付加モル数  $m = 3 \sim 15$ ）  
フォスフェート、モノ、（ジ、セスキ）ノニルフェニル  
ポリオキシプロピレン（ $m = 3 \sim 15$ ）フォスフェート  
等が挙げられる。

【 0 0 0 9 】 また、有機ケイ素化合物としては、

【 0 0 1 0 】

【 化 1 】

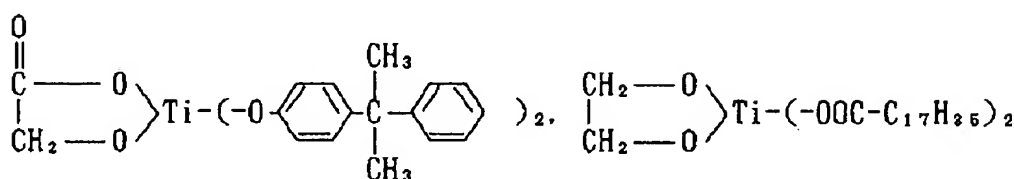
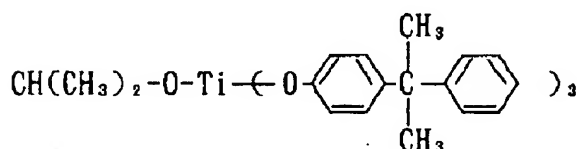
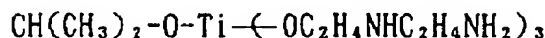
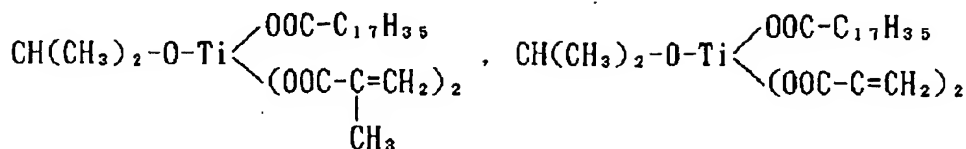
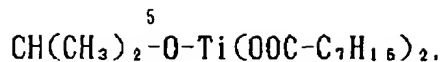


【 0 0 1 1 】 フェニルまたはアルキルトリアルコキシシ  
ラン 1 モルと長鎖脂肪酸 1 ～ 2 モルとの反応生成物等を  
挙げることができる。

【 0 0 1 2 】 また、有機チタン化合物としては、

【 0 0 1 3 】

【 化 2 】

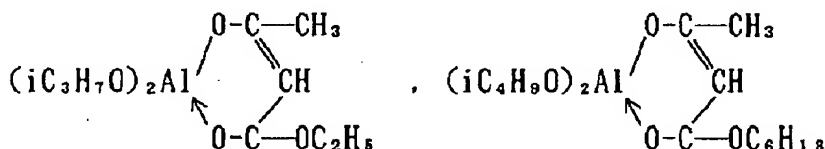


【 0 0 1 4 】等を挙げることができる。

【 0 0 1 6 】

【 0 0 1 5 】また、有機アルミニウム化合物として  
は、

20 【 化 3 】



【 0 0 1 7 】等を挙げることができる。

【 0 0 1 8 】本発明における表面処理剤の使用量は、磁性粉表面に全て吸着して、分散媒中に極微量しか残らないように決定することが重要である。使用する表面処理剤の種類にもよるが、磁性粉に対して通常 0.5 ~ 1.5 重量%、好ましくは 2 ~ 10 重量%である。0.5 重量%未満では本発明の効果である分散性の向上が十分には得られない。また 1.5 重量%を越えると、余剰な表面処理剤を除去する工程が必要になり、工程が煩雑になるので得策ではない。

【 0 0 1 9 】本発明に用いられる磁性粉としては、針状形の微細な金属酸化物（例えば、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CrO<sub>2</sub>、Co被着 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Coドーブ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、等）、鉄メタル粉、微小板状のバリウムフェライトおよびそのFe原子の一部がTi、Co、Zn、V、Nb等の1種または2種以上で置換された磁性粉、金属または合金の超微粉（例えば、Co、Fe-Co、Fe-Ni等の超微粉）などが挙げられる。これらのうち鉄メタル粉は特に化学的安定性が悪いので、この改良のためNi、Co、Ti、Si、Alなどを金属原子、塩および酸化物の形で少量加えたり、表面処理してもよい。鉄メタル粉は、またその安定化の為、弱い酸化性雰囲気の中で表面に薄い酸化被膜を形成させることがあるが、このように処理された鉄メタル粉を用いるこ

ともできる。本発明は特に粒子が小さく凝集しやすい磁性粉の分散性向上に有用であることから鉄メタル粉に好適に用いられる。本発明の製造方法は、上記以外にも平均粒子径 100 Å ~ 700 Å の球状メタル粉や球状合金粉（超微粉）にも適用できる。

【 0 0 2 0 】本発明に用いられる分散媒は、前記の磁性粉および表面処理剤のいずれとも反応しない不活性な分散媒であればいずれのものも使用可能であり、例えば、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤などの有機溶剤を単独または二種以上混合して使用することができる。また、水、四塩化炭素等の無機液体を使用することもできる。ここで、用いる分散媒が磁性塗料の溶剤として利用できる組み合わせと量であれば、分散媒の乾燥工程の必要が無く好ましい。特に磁性粉の分散に混練機を用いる場合は、塗料化時に更に希釈が必要なため、表面処理の分散媒と磁性塗料の溶剤とが同一であることが好ましい。本発明で、分散媒の適正な使用量は、各種分散機が運転できる範囲であれば特に制限されないが、一般的に分散機として後述の媒体攪拌型ミルまたは高圧ホモ

ジナイザーを用いる場合、磁性粉 1 0 0 重量部に対して 7 0 ~ 4 0 0 重量部であり、混練機を用いる場合、5 ~ 5 0 重量部である。これらの範囲より分散媒の使用量が少ないと各種分散機の混合攪拌特性による均一分散性が不十分となり、またこれらの範囲を越えると媒体攪拌型ミル又は高圧ホモジナイザーを用いる場合は生産性が低下して好ましくなく、混練機を用いる場合は粘度が低くなり十分な分散力が得られない状態となり好ましくない。

【 0 0 2 1 】 本発明の製造方法は、以上の表面処理剤、磁性粉、分散媒を用いて行うものであり、表面処理剤を用いて磁性粉の表面処理を行うに際し、篩下 9 0 % 粒子径が 1 . 5  $\mu$  m 以下になるように、該磁性粉を分散媒中で機械的に高分散させる工程を有することを特徴とするものである。具体的な操作手順としては、磁性粉に対して不活性な前記の分散媒中に所定量の磁性粉を入れて分散機にかけ、磁性粉の篩下 9 0 % 粒子径が 1 . 5  $\mu$  m 以下になるまで高分散するものである。1 . 0  $\mu$  m 以下になるまで高分散するとさらに好ましい。この篩下 9 0 % 粒子径が 1 . 5  $\mu$  m よりも大きいと、本発明の効果である塗料化時の高分散性が十分に発現されないので好ましくない。ここで篩下 9 0 % 粒子径とは、粉体の 9 0 重量 % が通過出来る大きさであり、粒子径は光散乱式粒度分布測定装置（堀場製作所（株）製 LA-700）を用いて、展開分散媒としてヘプタデシルヒドロキシエチルイミダゾリンの 2 重量 % エタノール溶液を使用して測定したものである。表面処理は表面処理剤の一部または全部を分散媒中に予め入れておき分散と同時に表面処理を行う方法により通常行われるが、全量を分散後に加えてから表面処理を行ってもよい。

【 0 0 2 2 】 高分散に用いられる分散機は十分な分散力があれば特に限定されないが、媒体攪拌型ミル、高圧ホモジナイザー及び混練機よりなる群から選ばれる一種以上を用いることが好ましい。ここで、媒体攪拌型ミルとは、容器内部にガラスビーズや特殊な砂などの粉碎媒体をいれ、これを攪拌することで粉碎媒体に運動エネルギーを与え、それら粉碎媒体粒子間に働く衝突、せん断、摩擦作用を利用して、被分散物を分散する装置であり、攪拌機の種類により、スクリュウタイプ、ディスクタイプ、アームタイプのものがある。本発明には、特にディスクタイプの物が効果が高く、これらの分散機は一般的にサンドミル、サンドグライNDER等と呼ばれている。これらの装置の具体例としては、パールミル（アシザワ（株））、ダイノーミル（シンマルエンタープライゼス）、コボールミル（神鋼バンテック（株））等が挙げられる。

【 0 0 2 3 】 また、高圧ホモジナイザーとは、フランス人アウグスト・ガウリンが 1 9 0 0 年に優れた乳化あるいは分散物を容易に生産できる高エネルギー機械を発明し、これを説明するために「ホモジナイザー」と言う語

を新造した事に由来してできた言葉である。その装置の特長は、被分散物を含む流体を加圧し、狭い隙間から放出させる事により、高速ジェット流を発生させ、この高速ジェット流内での被分散物同士あるいは装置内壁との衝突、せん断、摩擦作用を利用して、被分散物を分散させることである。現在ガウリン社、三丸機械製作所等で製造されているタイプが最も一般的である。従って、これらのメーカーが製造しているタイプのものを本発明に利用できるが、これらの装置は運転圧力が最高 7 0 0 kg f / c m <sup>2</sup> 程度なので、さらに、本発明の効果を高めるためには、より高圧で運転できる装置が望ましく、具体的には、ナノマイザー（ナノマイザー（株））やマイクロフルイダイザー（マイクロフルイディックス社）の使用がより優れた効果を発揮する。また、高圧ホモジナイザーと超音波分散機の併用型であるミクロマイザー（特殊機化工業（株））も同等の効果を発揮する。

【 0 0 2 4 】 さらに、混練機とは、同じ容器の中で 1 種あるいはそれ以上の粉体を混ぜながら、同時に液体や微粉の結合剤や添加剤を練りながら、粉体のまわりに結合剤などのコーティング層を作る装置である。本発明に利用できる具体的機種としては、ニーダー、連続ニーダー、機械加圧ニーダー、ヘリカルロータ、スクリュウ押出機（エクストルーダ）、インターナルミキサー、コンティニュアスニーダー、パンバリーミキサー、ギヤーコンバウンダー等があり、特にスクリュウ押出機（エクストルーダ）、インターナルミキサー、コンティニュアスニーダー等の 2 軸タイプが優れた効果を発揮する。

【 0 0 2 5 】 本発明では、必要に応じて分散後において表面処理剤と磁性粉表面との反応を完結させ結合を強めるために加熱処理してもかまわない。加熱処理をする場合は、反応速度の点から 6 0  $^{\circ}$  C 以上が望ましい。最後に分散媒を乾燥して、表面処理磁性粉を得るが、この乾燥工程と加熱処理を同時に行う事も可能である。乾燥、加熱は、通常公知の方法により行われる。また、分散媒が塗料化工程で用いる溶剤と同じであれば、前記のように乾燥工程を省略してもかまわない。

【 0 0 2 6 】 以上のような本発明の製造方法は、機械的分散力により磁性粉の凝集状態を破壊し、表面処理剤で磁性粉表面を均一に被覆することで、表面処理磁性粉の磁性塗料中での分散性を高めることを達成している。また、磁性粉の凝集状態を機械的に解消しているので、磁性粉個々の独立性が増すため、得られる磁気記録用塗膜の保磁力分布を向上させることができる。更に、磁性粉同士の立体的障害を減少させて、磁性粉の充填性を高め、磁気記録用塗膜の残留磁化を大きくするとともに角形比も高くできる。

【 0 0 2 7 】 上述のようにして得られる表面処理磁性粉を含有する本発明の磁気記録媒体用塗膜の製造は、常法に準じて行なうことができる。例えば、この表面処理磁性粉を、結合剤樹脂、有機溶剤およびその他の必要成分

10

20

30

40

50

とともに分散混合して磁性塗料を調製し、この磁性塗料をポリエステルフィルムなどの基体上に、ドクターブレード法、グラビア、リバース法、ロール塗りなど任意の手段で塗布し、必要により磁場をかけて磁場配向後、乾燥するなどの方法で行なう。

【0028】ここで、結合剤樹脂としては、ポリ塩化ビニル系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、繊維素系樹脂、ブチラール系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエーテル系樹脂、イソシアネート化合物など従来から汎用されている結合樹脂がいずれも用いられる。また、有機溶剤としては、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤など、使用する結合剤樹脂を溶解するのに適した溶剤が、特に制限されることなく単独または二種以上混合して使用される。なお、磁性塗料中には通常使用されている各種添加剤、例えば、潤滑油、研磨剤、帯電防止剤などを適宜

添加してもよい。このようにして形成された磁気記録媒体用塗膜は、用途に応じてテープ状あるいはディスク状にカットし、組み上げることにより、信頼性の高い高性能磁気記録媒体として使用し得るものである。

【0029】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例等によりなら限定されるものではない。

【0030】実施例1

10 内部に分散媒体として平均粒径1mmのジルコニアビーズを仕込んだ内容積1リットルのバッチ式の媒体攪拌型ミル(五十嵐機械製造(株)製 TSG-6H型)に以下の原料を仕込み、2000rpmで1時間分散させつつ表面処理を行った。この時、光散乱式粒度分布測定装置(堀場製作所(株)製 LA-700)、展開溶媒としてヘプタデシルヒドロキシエチルイミダゾリンの2重量%エタノール溶液を用い、Co被着 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粒度分布を測定したところ篩下90%粒子径が0.85 $\mu$ mであった。その後ジルコニアビーズを除去して乾燥

20 し、表面処理磁性粉を得た。

Co被着 $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (長軸350nm、軸比10)	: 100重量部
トルエン	: 250重量部
有機シラン化合物	
(東芝シリコン(株)製 XC95-644)	: 1.6重量部
リン酸エステル	
(東邦化学工業(株)製 フォスファノールRE-610)	: 4重量部

【0031】ついで、得られた表面処理磁性粉を下記の塗料配合で、上記バッチ式の媒体攪拌型ミルに仕込み、2000rpmで2時間分散した後、硬化剤としてコロネートL(日本ポリウレタン工業(株)製)2.5重量部を添加し、さらに15分間混合を行なった後、濾過してジルコニアビーズを分離し、磁性塗料を調製した。この塗料を10 $\mu$ m厚のPETフィルム上に乾燥膜厚が3 $\mu$ mになるように塗布し、磁場配向処理後乾燥してPETフィルム上に磁性層を形成した。次いで、カレンダー処理により鏡面加工して磁気記録用塗膜1を得た。得られた磁気記録用塗膜の残留磁化Br、角形比Sq、保磁力分布SFD等の静磁気特性を他の例とともに表1に示す。またここで用いた原料となる磁性粉の飽和磁化 $\sigma_s$ 、角形比Rs、保磁力分布SFD等の静磁気特性を、表2に示す。尚、磁気記録用塗膜及び磁性粉の静磁気特性は、東英工業(株)のVSM(P10-15-AUTO型)で外部磁場10kOeで測定した。また、磁気記録用塗膜のグロス(光沢度)は、日本電色工業(株)の光沢計(VG-2PD型)で測定した。

【0032】塗料配合

表面処理磁性粉	100重量部
レシチン	2 "
カーボンブラック	3 "

$\gamma$ -アルミナ	5 "
VAGH <sup>1</sup>	15 "
30 ニッポラン2304 <sup>1</sup>	10 "
メチルエチルケトン	150 "
トルエン	50 "
シクロヘキサノン	75 "

(註) \*1: ユニオンカーバイド社製塩化ビニル/酢酸ビニル/ポリビニルアルコール共重合体

\*2: 日本ポリウレタン工業(株)製のポリウレタン樹脂

【0033】実施例2

実施例1と同じ組成の混合物を、高速回転型分散機(特殊機化学工業(株)製TKホモミクサー)で30分間予備分散したのち、高圧ホモジナイザー(マイクロフルイデ

40 イックス社(USA)製 マイクロフルイダイザー)を用い1000kg/cm<sup>2</sup>で6パスし、篩下90%粒子径が0.90 $\mu$ mの磁性粉分散液を得た。このとき表面処理は分散と同時に行われた。ついで、これを乾燥して表面処理磁性粉を得た。次に、この表面処理磁性粉を用いて、実施例1と同じ条件で塗料化、塗工し、磁気記録用塗膜2を得た。得られた磁気記録用塗膜の静磁気特性を他の例とともに表1に示す。

【0034】実施例3

トルエン量を 250 重量部から 20 重量部に減らした以外は、実施例 1 と同様の原料を、ハイスピードミキサー（深江工業（株）製）で予備混合したのち、2 軸エクストルーダー（スクリュウ径 40 φ、L/D=40（株）栗本鐵工所製）に 6 kg/Hr で供給し、200 rpm で混練りし、篩下 90% 粒子径が 1.1 μm である磁性粉分散物を得た。このとき表面処理は分散と同時に行われた。ついで、これを乾燥して表面処理磁性粉を得た。次に、この表面処理磁性粉を用いて、実施例 1 と同じ条件で塗料化、塗工し、磁気記録用塗膜 3 を得た。得られた 10 磁気記録用塗膜の静磁気特性を他の例とともに表 1 に示す。

鉄メタル粉（長軸 200 nm、軸比 10、表面酸化品）	: 100 重量部
トルエン	: 300 重量部
有機シラン化合物	
（東芝シリコン（株）製 XC95-644）	: 2 重量部
リン酸エステル	
（東邦化学工業（株）製 フォスファノール RE-610）	: 5 重量部

次に、この表面処理磁性粉を用いて、実施例 1 と同じ条件で塗料化、塗工し、磁気記録用塗膜 4 を得た。得られた磁気記録用塗膜の静磁気特性を他の例とともに表 1 に示す。また用いた磁性粉の静磁気特性を、表 2 に示す。

#### 【0037】実施例 5

実施例 4 と同じ組成の混合物を、高速回転型分散機（特殊機化工業（株）製 TK ホモミクサー）で 30 分間予備分散したのち、高圧ホモジナイザー（マイクロフルイディックス社（USA）製 マイクロフルイダイザー）を用い 1000 kg/cm<sup>2</sup> で 8 バスし、篩下 90% 粒子径が 0.85 μm である磁性粉分散液を得た。このとき表面処理は分散と同時に行われた。ついで、これを乾燥して表面処理磁性粉を得た。次に、この表面処理磁性粉を用いて、実施例 1 と同じ条件で塗料化、塗工し、磁気記録用塗膜 5 を得た。得られた磁気記録用塗膜の静磁気特性を他の例とともに表 1 に示す。

#### 【0038】実施例 6

トルエン量を 300 重量部から 20 重量部に減らした以外は、実施例 4 と同様の原料を、ハイスピードミキサー（深江工業（株）製）で予備混合したのち、2 軸エクストルーダー（スクリュウ径 40 φ、L/D=40 栗本鐵工所（株）製）に 4 kg/Hr で供給し、250 rpm で混練りし、篩下 90% 粒子径が 0.9 μm である磁性粉分散物を得た。このとき表面処理は分散と同時に行われた。ついで、これを乾燥して表面処理磁性粉を得た。次に、この表面処理磁性粉を用いて、実施例 1 と同じ条件で塗料化、塗工し、磁気記録用塗膜 6 を得た。得られた

す。

#### 【0035】実施例 4

内部に粉碎媒体として平均粒径 1 mm のジルコニアビーズを仕込んだ内容積 1 リットルのバッチ式の媒体攪拌型ミル（五十嵐機械製造（株）製 TSG-6H 型）に以下の原料を仕込み、2000 rpm で 1 時間分散させつつ表面処理を行った。この時、鉄メタル粉の粒度分布を測定したところ篩下 90% 粒子径が 0.8 μm であった。その後ジルコニアビーズを除去して乾燥し表面処理磁性粉を得た。

#### 【0036】

鉄メタル粉（長軸 200 nm、軸比 10、表面酸化品）	: 100 重量部
トルエン	: 300 重量部

磁気記録用塗膜の静磁気特性を他の例とともに表 1 に示す。

#### 【0039】比較例 1

実施例 1 と同じ組成の混合物を、高速回転型分散機（特殊機化工業（株）製 TK ホモミクサー）で 60 分間分散し、篩下 90% 粒子径を測定したところ 2.0 μm であり、さらに 30 分間分散して篩下 90% 粒子径が 2.0 μm で変化しないことを確認後、乾燥して表面処理磁性粉を得た。このとき表面処理は分散と同時に行われた。次に、この表面処理磁性粉を用いて、実施例 1 と同じ条件で塗料化、塗工し、磁気記録用塗膜 7 を得た。得られた磁気記録用塗膜の静磁気特性を他の例とともに表 1 に示す。

#### 【0040】比較例 2

実施例 4 と同じ組成の混合物を、高速回転型分散機（特殊機化工業（株）製 TK ホモミクサー）で 60 分間分散し、篩下 90% 粒子径を測定したところ 1.8 μm であり、さらに 30 分間分散して篩下 90% 粒子径が 1.8 μm で変化しないことを確認後、乾燥して表面処理磁性粉を得た。このとき表面処理は分散と同時に行われた。次に、この表面処理磁性粉を用いて、実施例 1 と同じ条件で塗料化、塗工し、磁気記録用塗膜 8 を得た。得られた磁気記録用塗膜の静磁気特性を他の例とともに表 1 に示す。

#### 【0041】

【表 1】

	原料磁性粉	磁気記録 用塗膜	グロス [%]	Br [G]	Sq [-]	SFD [-]
実施例 1	Co被着 $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	181	1330	0.85	0.57
実施例 2	Co被着 $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	170	1350	0.88	0.54
実施例 3	Co被着 $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	167	1370	0.90	0.52
比較例 1	Co被着 $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	155	1250	0.82	0.60
実施例 4	鉄メタル粉	4	185	2500	0.83	0.60
実施例 5	鉄メタル粉	5	174	2530	0.85	0.58
実施例 6	鉄メタル粉	6	170	2550	0.88	0.56
比較例 2	鉄メタル粉	8	160	2400	0.80	0.63

グロス : 塗膜の光沢度 (反射角 60 度) , Br : 塗膜の残留磁化,

Sq : 塗膜の角形比,

SFD : 保磁力分布の半値幅を保磁力で割った値

【 0 0 4 2 】

【表 2】

	$\sigma s$ [emu/g]	R s [-]	SFD [-]
Co被着 $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	0.51	1.0
鉄メタル粉	120	0.483	1.24

$\sigma s$  : 磁性粉の飽和磁化, R s : 磁性粉の角形比

SFD : 保磁力分布の半値幅を保磁力で割った値

【 0 0 4 3 】 同一磁性粉では全ての実施例において、比較例に比べてグロスは大きくなっており、これは磁性粉の凝集がほぐれて、良く分散していることを示唆している。また、残留磁化が全て大きくなっているのは、凝集が少なくなった為に、立体的な障害が減って、磁性粉粒子が塗膜中に密に充填された為であり、この立体障害が減った効果は、角形比の向上にも現れている。さらに、SFDの向上 (値が小さい方がよい) は、磁性粉粒子の分散が進んで粒子の独立性が増したことに起因すると考えられる。

【 0 0 4 4 】

【発明の効果】 本発明の製造方法によると、機械的分散力により磁性粉の凝集状態を破壊し、表面処理剤で磁性粉表面を均一に被覆することができ、表面処理磁性粉の磁性塗料中での分散性を高めることができる。また本発明の磁気記録媒体用塗膜は、磁性粉の凝集状態を機械的に解消しているため、磁性粉個々の独立性が増し、保磁力分布が良くなっている。また、同時に磁性粉同士の立体的障害が減少して、磁性粉の充填性が高まることにより、残留磁化が大きくなるとともに角形比も高くなっている。

【手続補正書】

【提出日】平成 5 年 2 月 2 2 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 3

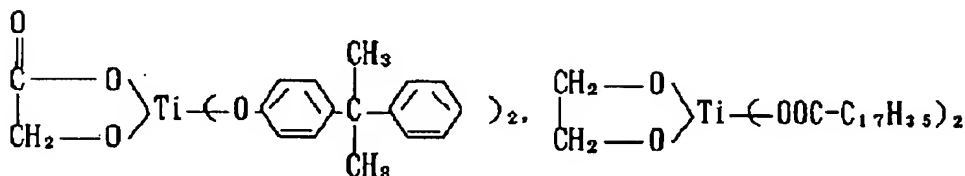
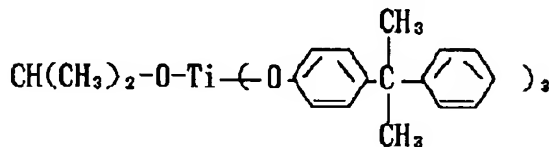
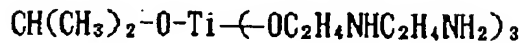
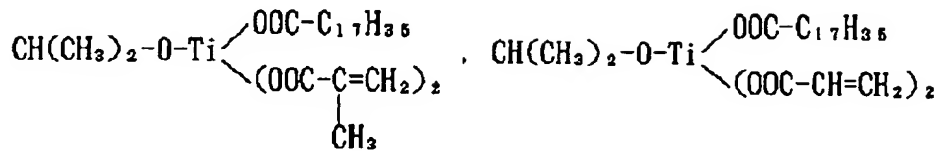
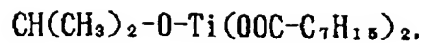
【補正方法】変更

【補正内容】

【 0 0 1 3 】

【化 2】





## 【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】 以上のような本発明の製造方法は、機械的分散力により磁性粉の凝集状態を破壊し、表面処理剤で磁性粉表面を均一に被覆することで、表面処理磁性粉の磁性塗料中での分散性を高めることを達成している。また、磁性粉の凝集状態を機械的に解消しているため、磁性粉個々の独立性が増すため、得られる磁気記録用塗膜の保磁力分布を向上させることができる。更に、磁性粉同士の立体的障害を減少させて、磁性粉の充填性を高め、磁気記録用塗膜の残留磁束密度を大きくするとともに、角形比も高くできる。

## 【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】 上述のようにして得られる表面処理磁性粉を含有する本発明の磁気記録媒体用塗膜の製造は、常法に準じて行なうことができる。例えば、この表面処理磁性粉を、結合剤樹脂、有機溶剤およびその他の必要成分とともに分散混合して磁性塗料を調製し、この磁性塗料をポリエステルフィルムなどの基体上に、ドクターブレード法、グラビア法、リバース法、ロール塗りなど任意の手段で塗布し、必要により磁場をかけて磁場配向後、乾燥するなどの方法で行なう。

## 【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】 ついで、得られた表面処理磁性粉を下記の塗料配合で、上記バッチ式の媒体攪拌型ミルに仕込み、2000rpmで2時間分散した後、硬化剤としてコロネートL（日本ポリウレタン工業（株）製）2.5重量部を添加し、さらに15分間混合を行なった後、濾過してジルコニアビーズを分離し、磁性塗料を調製した。この塗料を10μm厚のPETフィルム上に乾燥膜厚が3μmになるように塗布し、磁場配向処理後乾燥してPETフィルム上に磁性層を形成した。次いで、カレンダー処理により鏡面加工して磁気記録用塗膜1を得た。得られた磁気記録用塗膜の残留磁束密度Br、角形比Sq、保磁力分布SFD等の静磁気特性を他の例とともに表1に示す。またここで用いた原料となる磁性粉の飽和磁化σs、角形比Rs、保磁力分布SFD等の静磁気特性を、表2に示す。尚、磁気記録用塗膜及び磁性粉の静磁気特性は、東英工業（株）のVSM（P10-15-AUTO型）で外部磁場10KOeで測定した。また、磁気記録用塗膜のグロス（光沢度）は、日本電色工業（株）の光沢計（VG-2PD型）で測定した。

## 【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正内容】

【0041】

【表1】

	原料磁性粉	磁気記録 用塗膜	グロス [%]	Br [G]	Sq [-]	SFD [-]
実施例 1	Co被着 $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	181	1330	0.85	0.57
実施例 2	Co被着 $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	170	1350	0.88	0.54
実施例 3	Co被着 $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	167	1370	0.90	0.52
比較例 1	Co被着 $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	155	1250	0.82	0.60
実施例 4	鉄メタル粉	4	185	2500	0.83	0.60
実施例 5	鉄メタル粉	5	174	2530	0.85	0.58
実施例 6	鉄メタル粉	6	170	2550	0.88	0.56
比較例 2	鉄メタル粉	8	160	2400	0.80	0.63

グロス：塗膜の光沢度（反射角 60 度），Br：塗膜の残留磁束密度

Sq：塗膜の角形比

SFD：保磁力分布の半値幅を保磁力で割った値

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】

【発明の効果】本発明の製造方法によると、機械的分散力により磁性粉の凝集状態を破壊し、表面処理剤で磁性

粉表面を均一に被覆することができ、表面処理磁性粉の磁性塗料中での分散性を高めることができる。また本発明の磁気記録媒体用塗膜は、磁性粉の凝集状態を機械的に解消しているため、磁性粉個々の独立性が増し、保磁力分布が良くなっている。また、同時に磁性粉同士の立体的障害が減少して、磁性粉の充填性が高まることにより残留磁束密度が大きくなるとともに、角形比も高くなっている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H01F 1/06

L